

文章编号:1673-9981(2010)04-0626-05

废弃 PET 对 β -PP 的 β -成核作用影响的研究*

王春广, 潘永兴, 章自寿, 张均萍, 麦堪成

(中山大学化学学院材料科学研究所教育部聚合物基复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要:为研究废弃 PET(rPET)对 β -PP 中 β -成核作用的影响,采用不同方法制备了 rPET/ β -PP 共混物,用 DSC 方法研究了不同制备方法、不同 rPET 与负载 β -成核剂用量、熔融温度及时间,降温速率等对 PP 中 β -成核作用的影响.结果表明,在 rPET 结晶后加入 β -成核剂,可得到高 β -晶含量的 rPET/ β -PP 共混物;rPET 含量高共混物中 PP 主要形成 α -晶, β -成核剂用量高有利于得到 β -晶;熔融温度高,熔融时间长,降温速率快,有利于 β -PP-成核作用.

关键词: β -PP; β -成核作用; 废弃 PET

中图分类号: O631.3

文献标识码: A

废弃塑料高附加值的利用能减少合成新料,对于节能、减排、省材具有重要意义,是高分子材料领域实现低碳的重要途径.如 rPET 饮料瓶作为工程塑料,其干净、卫生,用于替代部分聚烯烃,不仅可减少新料合成,节约石油,且可起到增强聚烯烃的作用,实现聚烯烃高性能化.本课题组对 rPET/PP 共混物开展了系列研究^[1-5],为了获得高性能的 rPET/PP 共混物,利用具有高冲击强度和热变形温度的 β -PP 为基体,试图制备高性能的 rPET/ β -PP 共混物.然而,由于 β -成核作用受第二组分影响^[6-8],所以本文重点研究了共混物制备方法,rPET 与 β -成核剂用量,实验的熔融温度、时间及冷却速率等对 PP 的 β -成核作用的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP)为茂名石化产品(牌号为 NT30S),负载 β -成核剂(β -CC)为纳米碳酸钙负载庚二酸钙成核剂^[9-10],废弃 PET(rPET)为市面回收产品.

1.2 共混物的制备

采用吉林大学科教仪器厂生产的 HL-200 型混炼机制备共混物.

方法 A:将 PP, β -CC 和 rPET 混合均匀,熔融密炼共混.其中密炼温度为 240℃,螺杆转速 50 r/min,密炼时间 5 min.

方法 B: β -PP 和 rPET 混合均匀,熔融密炼共混,密炼条件同方法 A.

方法 C:PP 和 rPET 熔融密炼共混(密炼条件同方法 A)后,降温到 180℃加入 β -CC,再密炼 3 min.

1.3 DSC 表征

用美国 TA 公司生产的 TA-Q10 型差示扫描量热仪(DSC),样品质量约为 5 mg,在氮气保护下,快速升温至熔融温度 T_{melt} 后恒温一定时间 t_{melt} ,然后以 10℃/min 速率降温至 100℃,最后再次升温至 260℃.

2 结果与讨论

2.1 制样方法对 β -成核作用的影响

收稿日期:2010-10-11

* 基金项目:国家自然科学基金(50873115);广东省科技计划重点项目(2008A010500003);高等学校博士学科点专项科研基金资助
作者简介:王春广(1986—),男,广东雷州人,研究生.

图1为三种方法制备共混物的 DSC 曲线,其中 $m(\text{rPET}) : m(\text{PP}) = 20 : 80$, $\beta\text{-CC}$ 的量为 4 phr. 从图1可以看出,不同方法制备的共混物呈现不同的熔融行为. 方法A和方法B制备的共混物仅有 α -晶熔融峰,方法C熔融曲线呈现 β_1 -晶、 β_2 -晶和 α -晶三个熔融峰,表明 β 成核作用与制备方法有关. 这是由于 $\beta\text{-CC}$ 与 rPET 极性相对于 PP 较大,在高温下 rPET 处于熔体状态,易与 $\beta\text{-CC}$ 发生相互作用,导致 $\beta\text{-CC}$ 的 β 成核作用较低. 而方法C在 rPET 已结晶后加入 $\beta\text{-CC}$, rPET 与 $\beta\text{-CC}$ 相互作用小,对 β 成核作用影响小,可得到 β 晶含量高的 rPET/ β PP 共混物.

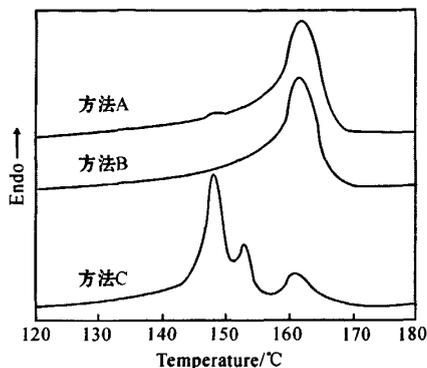


图1 三种方法制备共混物的熔融 DSC 曲线

2.2 $\beta\text{-CC}$ 与 rPET 用量的影响

图2为用方法A制备的含有不同 $\beta\text{-CC}/\text{rPET}$ 用量的共混物 DSC 曲线. 从图2可见, rPET 含量为 10% 时,随着 $\beta\text{-CC}$ 含量的增加,PP 结晶温度提高,

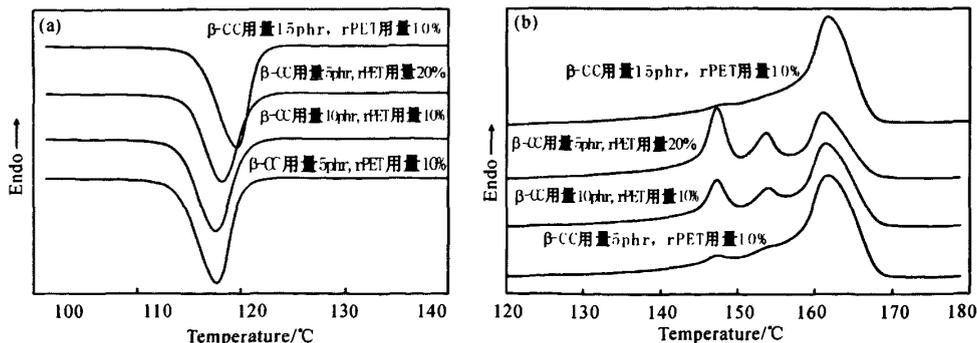


图2 不同 $\beta\text{-CC}/\text{rPET}$ 用量制备的共混物结晶与熔融 DSC 曲线
(a) 结晶; (b) 熔融

β 晶熔融峰强度提高;当 $\beta\text{-CC}$ 用量为 5 phr, rPET 含量为 20% 时,共混物的结晶温度明显比 rPET 含量为 10% 的高,但无 β 晶形成. 表明在该共混体系中,存在 rPET 的 α -异相成核作用和 $\beta\text{-CC}$ 的 β 成核作用的竞争. 当固定 rPET 用量时,随着 $\beta\text{-CC}$ 用量增加, β 成核作用增强, β 晶含量增加. 当固定 $\beta\text{-CC}$ 用量时,随着 rPET 用量增加, α -成核作用增强, PP 结晶温度提高,抑制了 β 晶形成.

2.3 熔融温度与时间的影响

图3为不同温度熔融共混物,其中 $m(\text{rPET}) : m(\text{PP}) = 10 : 90$, $\beta\text{-CC}$ 的量为 13.5 phr. 的 DSC 曲线. 从图3可以看出,随实验温度升高,PP 结晶温度降低, β 晶熔融峰从单峰变成双峰,且熔融峰强度提高. 表明:实验温度高时 rPET 完全熔融, α -异相成核作用减弱,导致 PP 结晶温度降低; $\beta\text{-CC}$ 的 β 成核作用得到发挥,有利于共混物中 PP 形成 β 晶.

图4为不同熔融时间的共混物 DSC 曲线. 从图4可以看出,延长熔融时间,结晶温度降低, β 晶熔融峰强度提高, α -晶熔融峰强度降低. 表明延长熔融时间,有利于共混物中 PP 形成 β 晶.

图5为共混物多次扫描的 DSC 曲线. 从图5可见,当二次升温到 180°C, 熔融时间分别为 5 min 和 180 min 时,PP 结晶温度较一次升温到 280°C 熔融的高,但熔融时间影响不大. 表明,熔融温度为 180°C 时, rPET 不熔融反而得到退火结晶,导致 rPET 的 α -异相成核作用加强,从而提高 PP 结晶温度. 由于 rPET 的 α -异相成核作用,导致共混物中 PP 不易形成 β 晶.

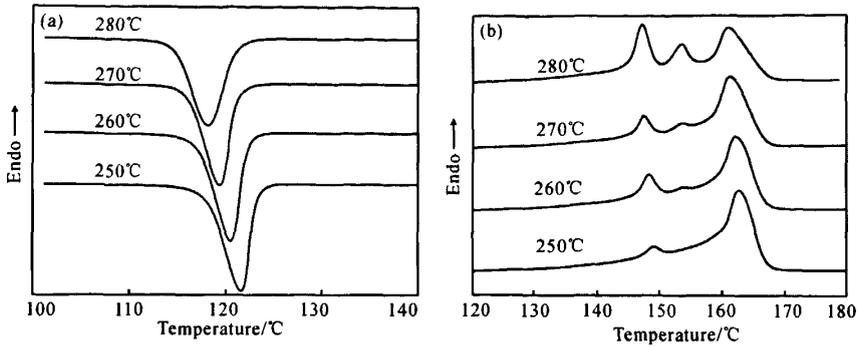


图3 不同温度熔融的共混物结晶与熔融 DSC 曲线

(a) 结晶; (b) 熔融

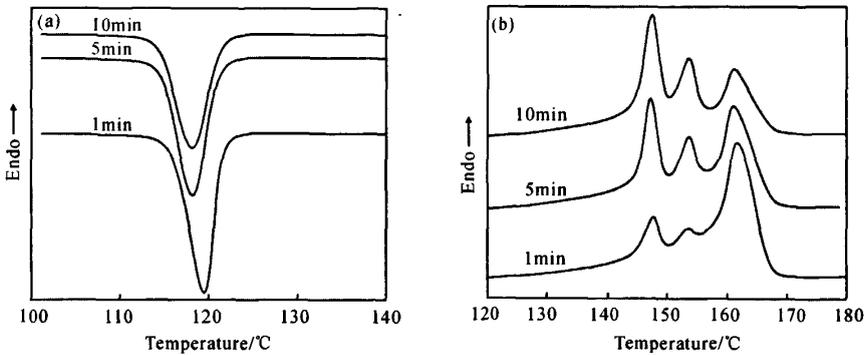


图4 熔融不同时间的共混物与熔融 DSC 曲线

(a) 结晶; (b) 熔融

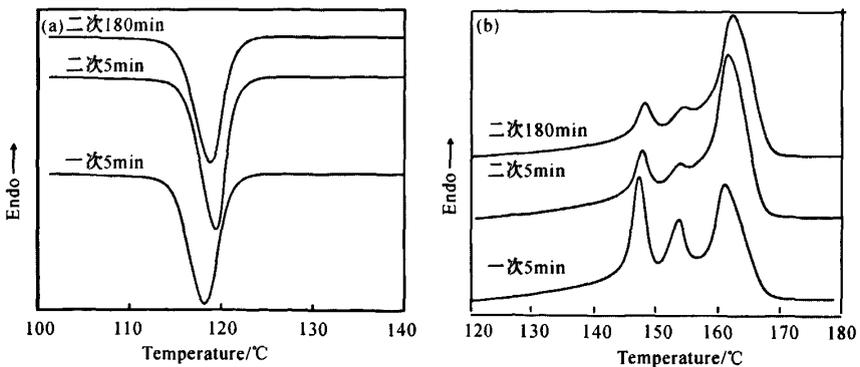


图5 共混物多次扫描的结晶与熔融 DSC 曲线

(a) 结晶; (b) 熔融

2.4 升温速率的影响

图6为共混物不同升温速率 DSC 曲线,其中 m

(rPET) : m (PP) = 10 : 90, β -CC 的量为 13.5 phr. 从图6可以看出,相同降温速率得到共混物中的 PP

结晶行为和结晶温度无变化,说明重现性好.当升温速率为 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,共混物中 PP 出现四个熔融峰,从低温到高温依次为 β_1 -晶、 β_2 -晶、 α_1 -晶和 α_2 -晶熔融峰. β_1 -晶熔融峰归结于在非等温结晶过程中形成 β -晶的熔融, β_2 -晶是加热过程中 β_1 -晶熔融重结晶的熔融, α_1 -晶是非等温结晶时形成的 α -晶熔融, α_2 -晶是加热过程中 α_1 -晶熔融重结晶的熔融.随着升温

速率提高, α_1 -晶和 β_1 -晶熔融峰移向高温、强度提高;而 β_2 -晶和 α_2 -晶熔融峰强度降低.当升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, α_1 -晶与 α_2 -晶熔融峰重叠成单一 α -晶熔融峰;当升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, β_1 -晶与 β_2 -晶熔融峰重叠成单一 β -晶熔融峰.因此,通常认为 β_2 -晶和 α_2 晶为重结晶的熔融^[11].

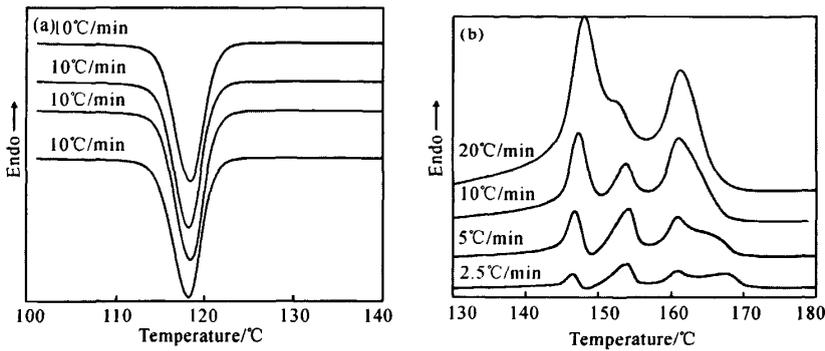


图6 不同升温速率下共混物的结晶与熔融 DSC 曲线

(a)结晶; (b)熔融

2.5 降温速率的影响

图7为共混物经不同速率降温度结晶和以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温的 DSC 曲线, $m(\text{rPET}) : m(\text{PP}) = 10 : 90$, $\beta\text{-CC}$ 的量为 13.5 phr .从图7可以看出,随降温速率升高,结晶温度降低.认为一方面降温速率快,PP 来不及结晶.另一方面,rPET 也来不及结晶,其对 PP 结晶的异相成核作用减弱.随降温速率

加快,PP 从熔融双峰变成熔融三峰.当降温速率为 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, α -晶熔融峰强度高于 β -晶熔融峰强度.降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,开始出现熔融三峰,低温 β -晶熔融峰强度高于 α -晶熔融峰强度,出现新的熔融峰为 β_2 -晶熔融峰;随降温速率加快,新出现的 β -晶熔融峰的强度提高.认为降温速率快, β -PP 结晶不完善,在升温过程中易发生重结晶.

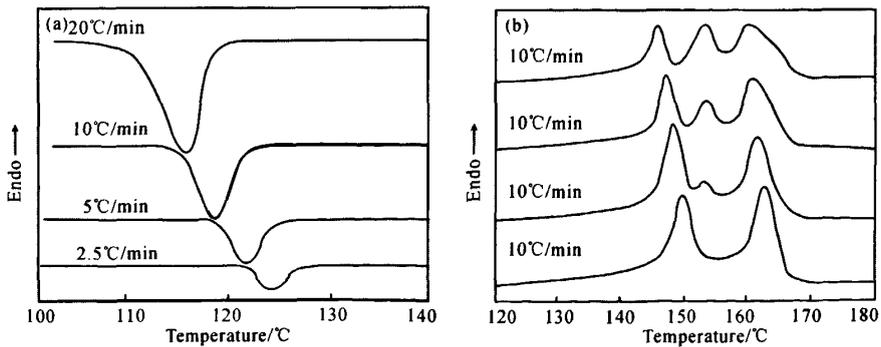


图7 经不同速率降温结晶和以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温的共混物熔融 DSC 曲线

(a)结晶; (b)熔融

3 结论

(1) 制样方法对 rPET/ β -PP 共混物中 β -成核作用有影响。只有在 rPET 结晶后加入 β -CC 才有利于 β -成核作用, 得到 β -晶含量高的 rPET/ β -PP 共混物。

(2) β -CC 和 rPET 用量对共混物中 β -成核作用有影响。由于 rPET 的 α -成核作用, rPET 含量高的共混物中 PP 主要形成 α -晶; β -CC 用量高有利于得到 β -晶。

(3) 熔融温度和时间对共混物中 β -成核作用有影响。熔融温度高, 熔融时间长, 有利于 β -成核作用。

(4) 降温速率对共混物中 β -成核作用有影响。降温速率慢, 不利于形成 β -晶。

参考文献:

- [1] TAO Y J, MAI K C. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends[J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 3538-3549.
- [2] TAO Y J, PAN Y X, ZHANG Z S, et al. Non-isothermal crystallization, melting behavior and polymorphism of polypropylene in β -nucleated polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends[J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1165-1174.
- [3] 陶友季, 麦堪成. 增容 PP/回收 PET 共混物的非等温结晶和熔融行为研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2007, 46(4): 45-49.
- [4] 陶友季, 章自寿, 麦堪成. PP/回收 PET 共混物的力学性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2009, 26(6): 54-57.
- [5] 陶友季, 章自寿, 麦堪成. PP/回收 PET 共混物的动态流变行为[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2010, 49(1): 62-66.
- [6] VARGA J. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application[J]. *J Macromol Sci Part B: Phys*, 2002, 41: 1121-1171.
- [7] MENYHÁRD A, VARGA J, LIBER A, et al. Polymer blends based on the β -modification of polypropylene[J]. *Eur Polym J*, 2005, 41: 669-677.
- [8] YANG Z G, ZHANG Z S, TAO Y J, et al. Preparation, crystallization behavior and melting characteristic of β -nucleated isotactic polypropylene blends with polyamide 6[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1-8.
- [9] 麦堪成, 章自寿, 郑军军. 一种负载型 β -晶成核剂的制备方法: 中国, ZL2007. 1. 0030648. 3[P]. 2010-09-08.
- [10] ZHANG Z S, WANG C G, YANG Z G, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of PP nucleated by a novel supported β -nucleating agent[J]. *Polymer*, 2008, 49: 5137-5145.
- [11] YAMAMOTO Y, INOUE Y, ONAI T, et al. Deconvolution analyses of differential scanning calorimetry profiles of β -crystallized polypropylenes with synchronized X-ray measurements[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 2745-2750.

Effect of recycled PET on β -nucleation of β -PP

WANG Chun-guang, PAN Yong-xing, ZHANG Zi-shou, ZHANG Jun-ping, MAI Kan-cheng

(Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials, The Ministry of Education, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to investigate the effect of recycled PET on β -nucleation in β -PP blends, recycled PET/ β -PP blends were prepared by different methods. The effect of the preparation methods, the content of recycled PET and β -nucleating agent, melting temperature and time, as well as cooling rate on β -nucleation in β -PP blends were investigated by DSC. The results indicated that the blends with high content of β -PP were obtained by adding of β -nucleating agent into PP melt in which the PET has crystallized. The increased β -nucleating agent content, melting temperature and time, as well as decreased cooling rate increased the β -nucleation and the content of β -PP.

Key words: β -PP; β -nucleation; recycled PET